Über die Konstitution der beiden Modifikationen

des

α-Ortho-Nitrosoresorcinmono**äthyl**äthers

und

α-Ortho-Nitrosoresorcinmono**methyl**äthers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Eisenach

aus Hanau.

ACAD. LITTER. HIST.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1904.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1904.

173

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Erlangen.

Dekan: Herr Professor Dr. Geiger.
Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

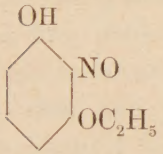
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

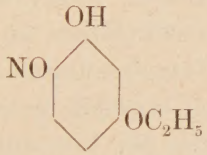
https://archive.org/details/IA41549826_0147

Theoretischer Teil.

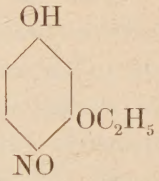
Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther gibt Kietaibl[1]) an drei Mononitrosoderivate erhalten zu haben und glaubt, daß ihre Konstitution durch die drei theoretisch möglichen Formeln



I

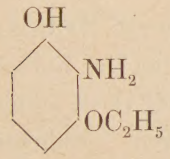


II

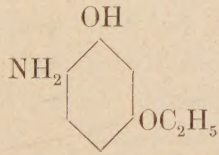


III

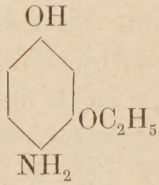
ausgedrückt wird. Um nun festzustellen, welche Konstitution jedem einzelnen dieser drei Nitrosoderivate zukommt, reduzierte Kietaibl diese drei Körper und erhielt hieraus drei Amidophenole, denen die Formeln



IV



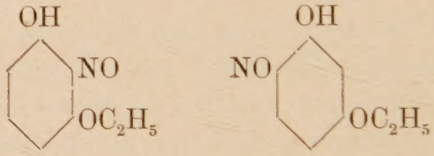
V



VI

[1]) Monatshefte XIX. 538.

zukommen müssen. Von diesen drei Amidophenolen ließ sich eins zu einem wohlcharakterisierten para-Chinon oxydieren. Bei diesem mußte sich also die NH_2- und die OH-Gruppe in para-Stellung befinden. Hiermit war so die Konstitution des Amidophenols und damit auch die der entsprechenden Nitrosoverbindung bestimmt. Für die beiden anderen Verbindungen bleiben noch die Konstitutionen



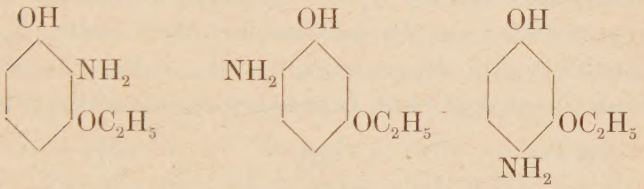
übrig.

Nun war es Henrich früher nicht gelungen, den β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther zu gewinnen und ich habe auf Henrichs Veranlassung diese Versuche mehreremal wiederholt und ebenfalls gefunden, daß auch bei genaustem Einhalten der Vorschrift von Kietaibl ein Körper von den Eigenschaften, die Kietaibl dem β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther zuschreibt, nicht entsteht. Es bleibt also für den α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther die Auswahl zwischen den Formeln I und II.

Schon Kietaibl hat versucht, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Konstitutionen zu treffen. Er hoffte durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl und Abspaltung dieser Hydroxylgruppe bei der Formel I zu einem benachbarten, bei der Formel II zu einem assymetrischen Trioxybenzol zu gelangen. Indessen ließ sich dieser Versuch nicht durchführen, und so blieb die Konstitutionsfrage noch ungelöst.

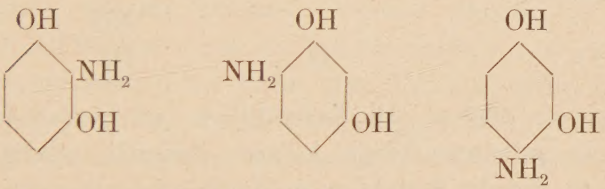
[1]) Monatshefte XIX. 548.

In Gemeinschaft mit Henrich fand ich nun auf einem anderen Prinzip fußend eine Methode zur Konstitutionsbestimmung. Denkt man sich in den Formeln



IV V VI

die Äthoxylgruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt

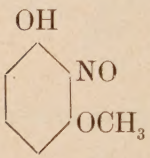


VII VIII IX

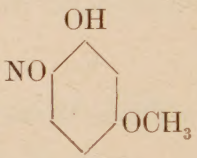
so sieht man leicht, daß die Aminoresorcine VIII und IX identisch sind.

Die Konstitution des Aminoresorcins IX folgt aber aus der Konstitution des Amins nach Formel VI, das durch Oxydation in ein para-Chinon übergeht. Wenn also durch Abspaltung der Äthoxylgruppe aus dem Reduktionsprodukt des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers ein mit Formel IX identisches Amidoresorcin entsteht, so muß dem α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther die Konstitution der Formel II zukommen. Es entsteht aber ein von IX verschiedenes Resorcin, so besitzt der Äther die Konstitution von Formel I. Der Versuch ergab nun, daß ein identisches Amidoresorcin entsteht und somit die Formel II die richtige ist.

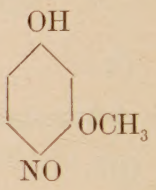
Ganz analoge Resultate wie bei dem α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther habe ich auch in Gemeinschaft mit Henrich bei dem Nitrosoresorcinmonomethyläther gefunden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonomethyläther fand Rhodius[1]) drei Mononitrosoderivate, denen die drei Formeln analog dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther



I



II

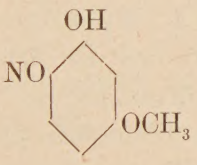


III

zukommen müssen. Die Konstitution von Formel III, als ein p-Nitrosophenol konnte dadurch erwiesen werden, daß das Reduktionsproduckt bei der Oxydation ein Methoxychinon lieferte. Die Konstitution der beiden anderen Verbindungen war noch unbestimmt. Wir fanden nun, daß dieselbe Methode, die bei dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther angewandt war, um die Konstitution zu beweisen, sich auch bei dem Nitrosoresorcinmonomethyläther verwenden ließ. Bei Spaltung der beiden Verbindungen nach Formel I und II wurde ein und dasselbe Chlorhydrat erhalten. Nun hatten Henrich[2]) und Rhodius gefunden, daß die eine der beiden Verbindungen in zwei Modifikationen vorkommt. Es müßten also drei Körper von der Konstitution II existieren. Dies läßt sich jedoch theoretisch nicht deuten. Bei dem Nitrosoderivat, dessen

[1]) Berichte XXXV. 1475.
[2]) Berichte XXXV. 1476.

Schmelzpunkt Rhodius bei 138° gefunden hatte, und das wohl dem β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther von Kietaibl entsprechen würde, macht sich bei dem angegebenen Schmelzpunkt ein Sintern bemerkbar, das dem Schmelzen ähnlich ist, zugleich aber ändert der Nitrosoresorcinmonomethyläther auch seine Farbe und wurde bei längeren Erhitzen gelb. Durch diese Beobachtung wurde die Vermutung nahe gelegt, daß dieser Rhodius'sche Äther nichts anderes ist, als die etwas graugefärbte zweite Modifikation des α-Äthers. Diese Annahme wurde zur Sicherheit, als wir bemerkten, daß ein Präparat, welches Rhodius als β-Äther hinterlassen und als bräunlichgefärbte Kristallaggregate beschrieben hatte, zum Teil gelb geworden war. Diese gelben Kristalle hatten denselben Schmelzpunkt wie der von Rhodius bezeichnete α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther. Hieraus ist wohl erwiesen, daß nur der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläher existiert, und diesem die analoge Konstitution, wie dem Kietaibl'schen α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther, nämlich



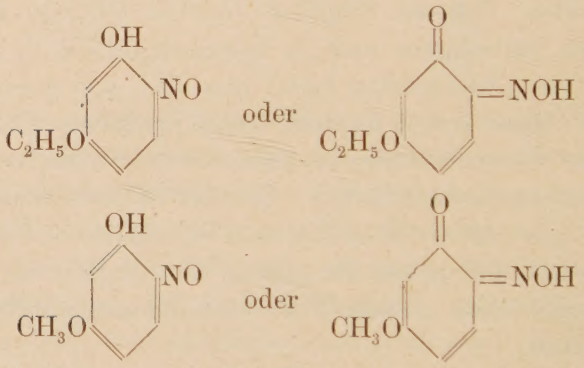
zukommt. Es existieren also nun der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther, sowie der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther in zwei Modifikationen, die von Henrich einerseits, von Henrich [1]) und Rhodius andererseits näher beschrieben worden sind.

---

[1]) Berichte XXXV. 1475.

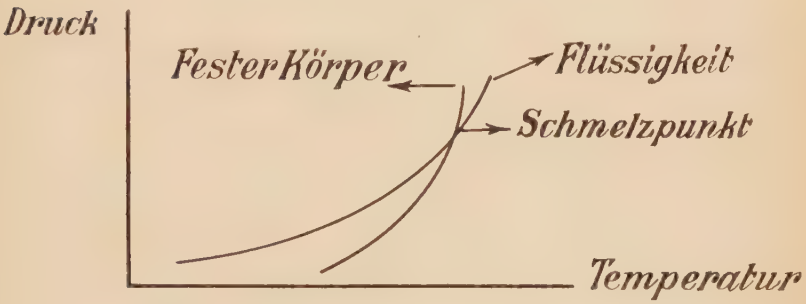
Es fragt sich nun, wie ist diese Isomerie zu erklären? Bei beiden Modifikationen, sowohl des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers als auch des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläthers ergab eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, daß sie monomolekular sind. Ebenso war die Zusammensetzung bei beiden Modifikationen, sowohl des Äthyläthers als auch des Methyläthers, eine gleiche. Es kann sich jetzt nur noch um zwei Fälle handeln

1. Polymorphismus resp. Dimorphismus:
2. Tautomerie im Sinne folgender Formeln

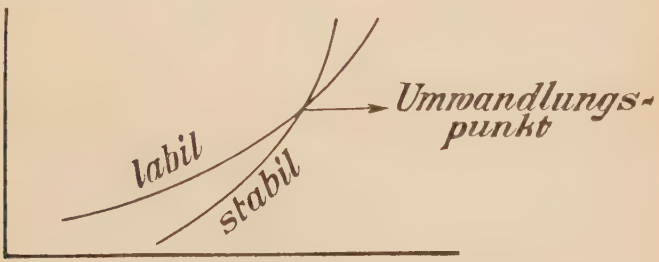


Nachdem nun E. Mitscherlich an dem Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$ (1821) und am Schwefel (1823), sowie auch noch bei anderen Fällen, die Erscheinung der Polymorphie resp. Dimorphie entdeckt hatte, haben sich diese Fälle sehr vermehrt und es sind wertvolle Untersuchungen über Polymorphie geliefert worden. Die physikalische Chemie hat auf Grund der Lehre vom Dampfdruck eine umfassende Theorie des polymorphen Zustandes aufgestellt, die ich in folgendem referiere: „Die Dimorphie ist an den festen Aggregatzustand gebunden, denn nach dem Schmelzen sind bei polymorphen Modifikationen die Verschiedenheiten

aufgehoben. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß der Dampfdruck von Flüssigkeiten stets höher ist, als der fester Körper. Konstruiert man sich die Dampfdruckkurve, indem man als Abszisse die Temperatur und als Ordinate den zugehörigen Druck aufträgt, so hat die Dampfdruckkurve die Form einer nach unten ausgebuchten Kurve. Für den obigen Fall würde die Dampfdruckkurve einer festen Verbindung und ihres Schmelzflusses folgendes Bild geben



Nun besitzt bei zwei polymorphen Modifikationen die labile stets den höheren Dampfdruck als die stabile Modifikation. Die Dampfdrucke beider Modifikationen sind im Umwandlungspunkt gleich, dieser Umwandlungspunkt wird aber durch den Schmelzpunkt der beiden Kurven angezeigt.

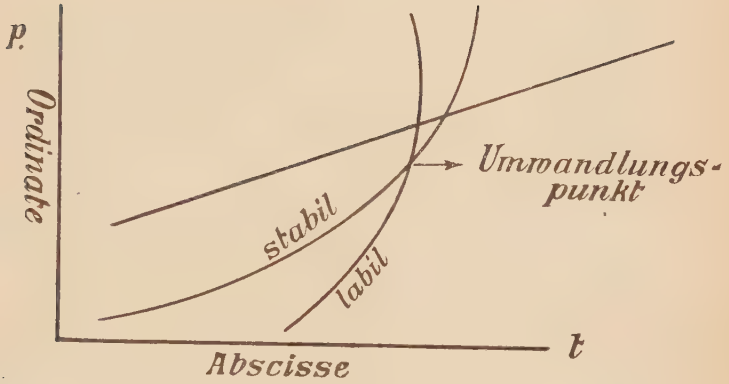


Das Verhältnis der beiden polymorphen Modifikationen ändert sich nun in dem Fall, wo sie aus dem festen in den geschmolzenen Zustand übergehen.

Für den flüssigen Aggregatzustand zeigt die Verbindung nun eine neue Dampfdruckkurve. Diese ist derart, daß der Dampfdruck bei der gleichen Temperatur stets höher ist, als bei den festen polymorphen Modifikationen. Da, wo die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit die der festen Körper schneidet, liegt der Schmelzpunkt der betreffenden Modifikation. Die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit kann nun die der festen Körper auf dreierlei verschiedene Art schneiden.

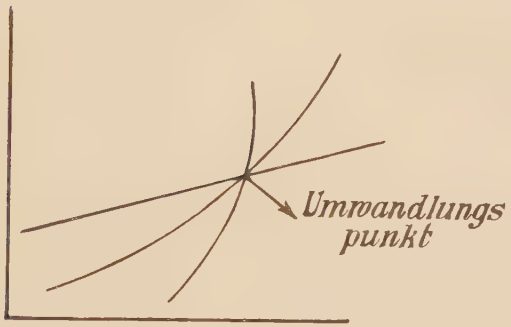
Durch diese Kurvenbilder, exklusive Figur II, für das mir kein Beispiel bekannt ist, lassen sich alle bekannten Fälle von Polymorphie erklären. Es mögen hierfür zwei typische Beispiele gewählt sein. Erstens der Schwefel, er kristallisiert in zwei Modifikationen, rombischer Schwefel, aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidend, schmilzt bei 114,5°. Bringt man aber die heiße Lösung zum Abscheiden, oder läßt geschmolzenen Schwefel auskristallisieren, so bekommt man monoklinen Schwefel von dem Schmelzpunkt 118°. Der monokline Schwefel geht nun mit der Zeit in den rombischen über, sehr rasch aber, wenn man ihn mit einer Spur vom rombischen Schwefel infiziert. Umgekehrt kann aber auch der rombische in den monoklinen Schwefel verwandelt werden, man braucht eben nur Kristalle vom rombischen Schwefel zu erwärmen, so gehen sie bei 95,6° in die monoklinen Kristalle über. Kurz und gut, die Umwandlung ist gegenseitig. Die Temperatur von 95,6° ist der Umwandlungspunkt. Wir sehen also hier, daß der Umwandlungspunkt unter dem Schmelzpunkt

I

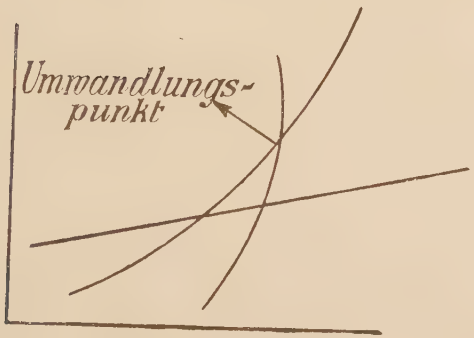


„Enantiotropie“

II



III

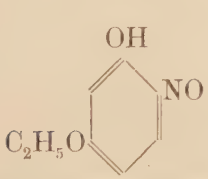


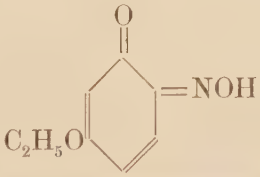
„Monotropie“

liegt. Dieser Fall wird durch Figur I ausgedrückt, hier ist leicht sichtbar, daß die Schmelzpunkte über dem Umwandlungspunkt liegen. Man ist übereingekommen, diesen Fall mit „Enantiotropie“ zu bezeichnen. Weitere Beispiele hierfür sind Quecksilberjodid, Monochlorjod u. a. Während hier die Schmelzpunkte über die Umwandlungspunkte fielen, ist auch der umgekehrte Fall möglich. Ein Beispiel hierfür bietet das Benzophenon. Es kann in zwei Modifikationen erhalten werden, in einer von dem Schmelzpunkt 46°, die rombisch kristallisiert und einer zweiten von dem Schmelzpunkt 26°, die aber romboedrisch kristallisiert. Hierbei gelingt es leicht, die labile in die stabile Modifikation überzuführen, indem man einfach die labile stehen läßt, oder die stabile mit der labilen Modifikation berührt. Aber das Umgekehrte läßt sich unter keinen Umständen erreichen. Ein Bild hierfür bietet Figur III. Diesen Fall bezeichnet man als Monotropie. Nun fragt es sich, was liegt bei den beiden Modifikationen des *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers und *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläthers vor. Wären die beiden Modifikationen der Äther als monotrop aufzufassen, so müßten sie, wie wir vorher bei dem Benzophenon gesehen haben, schmelzen, bevor der Umwandlungspunkt erreicht ist. Bei den beiden Nitrosoresorcinmonoalkyläthern tritt der Umwandlungspunkt aber vor dem Schmelzpunkt ein. Der Umwandlungspunkt des *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers befindet sich bei 128—130°, der Schmelzpunkt aber erst bei 146°. Bei dem *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther ist der Umwandlungspunkt bei 132°, der Schmelzpunkt bei 154°. Unterhalb des Umwandlungspunktes ist kein Schmelzen noch eine Veränderung der Substanz zu konstatieren. Sobald aber

der Umwandlungspunkt erreicht ist, ändert sich die Farbe, es geht also die eine Modifikation in die andere über, und erst oberhalb dieses Punktes tritt das Schmelzen ein. Man sieht, daß diese Verhältnisse sich mit den üblichen Anschauungen über Polymorphismus nicht in Einklang bringen lassen, und darum nehme ich auch an, daß hier kein Fall von Polymorphismus vorliegt.

Nun kam es darauf an, weitere Anhaltspunkte dafür zu finden, ob wir es hier mit einer wahren Nitroso- oder aber mit einer Isonitrosoverbindung zu tun haben. Eine Eigentümlichkeit der Nitrosoverbindungen ist es nun, daß sie in Lösungen mit Aminen versetzt Azoverbindungen liefern. Bei Zugabe von Anilin zu einer Lösung des Nitrosoderivats in Benzol einerseits und Eisessig andererseits konnte ich keine einwandsfreien Resultate erhalten. Da auch eine Oximbildung mit Hydroxylamin in dem einen, wie auch in dem anderen Fall nicht durchgeführt werden konnte, so suchte ich schließlich die Entscheidung in folgender Weise herbeizuführen. Aus den Formeln





sieht man, daß in dem einen Fall die Hydroxylgruppe an dem Kohlenstoff, in dem anderen Fall an dem Stickstoff sitzt. Läßt man nun Phenylcyanat auf die beiden Modifikationen des Nitrosoäthers einwirken, so müßte man annehmen, daß diese mit Phenylcyanat ganz verschieden reagieren würden und zwar im Sinne folgender Gleichungen:

$$C\begin{matrix}=NC_6H_5\\=O\end{matrix} + HON = C_6H_3\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=O\\-ON\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\end{matrix}$$

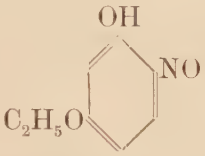
und

$$C\begin{matrix}=NC_6H_5\\=O\end{matrix} + HO-C_6H_3\begin{matrix}-NO\\-OC_2H_5\end{matrix} =$$

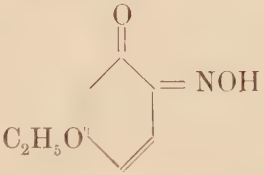
$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=O\\-OC_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}-NO\\-OC_2H_5\end{matrix}$$

Es hätte sich also aus der Benzollösung, in der die grüne Modifikation die beständige ist, ein anderes Urethan bilden müssen, als wie aus der Acetonlösung, in der die gelbe Modifikation die beständige ist. Infolgedessen hätte das eine Urethan, wo die Hydroxylgruppe an dem Kohlenstoff sitzt, aus der Benzollösung, das andere wo die Hydroxylgruppe an dem Stickstoff sitzt, sich aus der Acetonlösung ausscheiden müssen. Als nun der Versuchgemacht wurde und zwar in Lösungen von der zwanzigfachen Menge Lösungsmittel, bei einer Zimmertemperatur von ca. 20° C., da fielen aus der Benzol- und Acetonlösung fast momentan zwei Urethane aus, die bei näherer Untersuchung sich als identisch herausstellten. Als aber der Versuch mit einer Lösung von 1 : 100 und bei einer Temperatur von 7° C. wiederholt wurde, zeigte sich nun eine große Verschiedenheit, indem nämlich aus der Benzollösung das gleiche Urethan viel langsamer sich abschied wie bei der Acetonlösung, bei der es fast momentan nach Eintragen des Phenylcyanats herausfiel. Es lag nun von vornherein die

Wahrscheinlichkeit am nächsten, daß der grünen Modifikation die wahre Nitrosoformel



der gelben Modifikation aber die Chinonoximformel



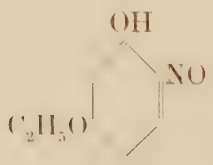
zukommt. Nehmen wir nun an, daß sich das Urethan von der Chinonoximformel ableitet, so ist es wohl begreiflich, warum aus der Benzollösung das Urethan soviel später herausfällt, es muß ja erst das Nitrosophenol sich in das Chinonoxim umlagern und dieses kann dann erst mit dem Phenylcyanat in Reaktion zur Bildung eines Urethans treten. Daß sich hier nur ein Urethan bildet, ist nur dadurch zu erklären, daß die grüne Modifikation überaus labil ist. Es war vorher schon erwähnt worden, daß Alkohol oder ein anderes dissoziierendes Lösungsmittel zur Benzollösung des Nitrosoäthers hinzugefügt, bereits eine Umlagerung bewirkt. Ganz ähnlich wie die dissoziierenden Lösungsmittel verhält sich auch das Phenylcyanat, auch es löst den *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther, sowie den *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther mit gelber Farbe auf und scheidet erst nach einiger Zeit die Urethane aus. Kommt nun Phenylcyanat zu der Benzollösung des Nitrosoäthyläthers oder Nitrosomethyläthers, so wirkt es wie ein

dissoziierendes Lösungsmittel und lagert zunächst um. Diese Umlagerung erfordert einige Zeit und deswegen reagiert die Benzollösung auch langsamer als die Acetonlösung. Es wäre nun interessant gewesen, den wahren Nitrosokörper nach den Methoden zu gewinnen, nach denen man sonst wahre Nitrosoverbindungen darstellt. In den letzten Jahren sind besonders zwei Methoden ausgearbeitet worden, dieses Ziel zu erreichen.

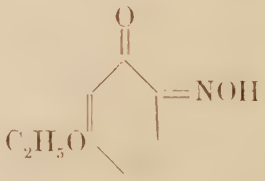
1. Oxydation eines Amins mit Caroschem Reagens.

2. Reduktion eines Nitrokörpers zum Hydroxylaminderivat mit Zinkstaub und Chlorammonium, und dann Rückoxydation des erhaltenen Hydroxylaminderivats zu einer Nitrosoverbindung.

Als ich nun nach beiden Methoden die Herstellung versuchte, konnte ich in keinem Falle das Auftreten von grünen Kristallen beobachten. Die Reaktionen sind von so vielen Nebenreaktionen begleitet, daß man den direkt entstehenden Nitrosokörper an seiner Farbe nicht erkennen kann. Jedenfalls aber läßt das allgemeine Verhalten des Körpers, sich in gewissen Lösungsmitteln mit grüner Farbe zu lösen, die Schlußfolgerung zu, daß wir es hier mit einem Fall von Tautomerie zu tun haben. Demgemäß gebe ich den beiden Nitrosoresorcinmonoäthyläthern von Kietaibl und Henrich die Formeln:

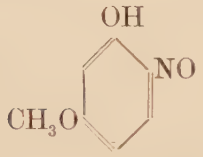


Schmelzpunkt 128—130°.

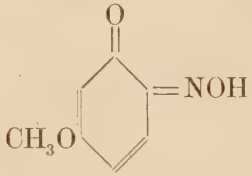


Schmelzpunkt 146°.

Ferner den von Henrich und Rhodius aufgefundenen Nitrosoresorcinmonomethyläthern die Formeln:



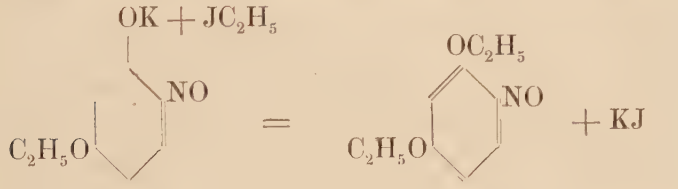
Schmelzpunkt 128—132°.



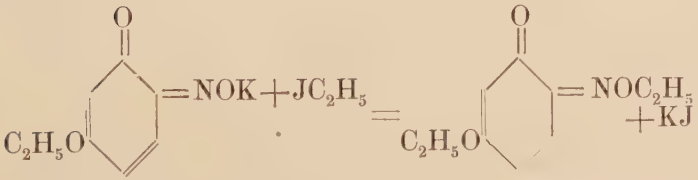
Schmelzpunkt 154°.

Trägt man in eine Lösung von dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther und Nitrosoresorcinmonomethyläther einenteils in Benzol, anderenteils in Alkohol Natriumschnitzel ein, so sind die aus den beiden Lösungen erhaltenen Salze des Äthyläthers identisch, ebenso auch die aus den beiden Methyläthern erhaltenen Salze. Es fragt sich nun noch, ob sich diese Salze von dem wahren Nitrosophenol oder von der Chinonoximformel ableiten.

Um dieses nun festzustellen, versetzte ich das schon von Kietaibl[1]) dargestellte Kaliumsalz des *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers mit Jodäthyl

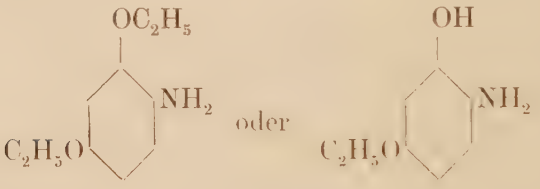


oder



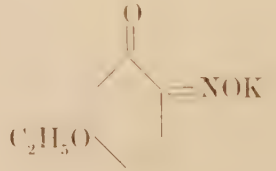
[1]) Monatshefte XIX. 536.

Es entstand hierbei ein Diäthyläther, der sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und nicht wie wahre Nitrosoverbindungen mit grüner Farbe löste. Schon hieraus ging hervor, daß ihm die Chinonoximformel zukommen müßte. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure konnte aus dem Diäthyläther ein Amidoresorcinmonoäthyläther oder ein Amidoresorcindiäthyläther



entstehen.

Um dieses nun näher zu ergründen, wurde das Reduktionsprodukt dargestellt und dieses mit dem Reduktionsprodukt des *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers verglichen. Obwohl beide Reduktionsprodukte durch ihre Reaktionen sich als identisch erwiesen, wurden sie dennoch acetyliert, wobei durchaus identische Acetylderivate entstanden. Dadurch dürfte wohl erwiesen sein, daß sich der Diäthyläther und damit auch das Kaliumsalz von der Chinonoximformel ableiten. Das Metallatom des Kaliumsalzes von dem *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sitzt also an dem Sauerstoffatom, welches mit dem Stickstoff verbunden ist. Es kommt ihm also die Formel



zu. Ein weiterer Beweis für die Konstitution dieser Formel wurde auch noch dadurch erbracht, daß eine Mischung von $^1/_{100}$ Normallösung des Kaliumsalzes und $^1/_{100}$ Normalsalzsäure auf Dissoziationsrückgang durch die Methode der Leitfähigkeit geprüft wurde. Ein Dissoziationsrückgang konnte hierbei nicht bemerkt werden. Auch hieraus läßt sich wohl folgern, daß dem Kaliumsalz die Chinonoximformel zukommt.

Auf dieselbe Weise wie bei dem Äthyläther wurde auch bei dem Methyläther verfahren, nur setzte sich hierbei das Kaliumsalz mit Jodmethyl in sehr schlechter Ausbeute um. Darum verwandelte ich das Kaliumsalz in das Silbersalz und nahm mit diesem die analoge Umsetzung wie bei dem Äthyläther vor. Die Resultate waren hier ebenso wie bei dem *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther, so daß ich also annehmen mußte, daß sich auch das Silbersalz des *a*-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläthers von der Chinonoximformel ableitet.

Experimenteller Teil.

Nitrosierung des Resorcinmonoäthyläthers.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther nahm Kietaibl[1]) so vor, daß er zu einer Lösung des Äthers in Alkohol und Eisessig bei sehr niederer Temperatur eine Natriumnitritlösung gab. Es schied sich hierbei zunächst eine Kristallmasse ab, die er rasch nach der Abscheidung durch Absaugen von der Flüssigkeit befreite. Er fand, daß diese rote Kristallmasse hauptsächlich aus einem bei 130° schmelzenden Nitrosoprodukt bestand. Dieses Produkt hatte er als α-Verbindung bezeichnet. Aus der übriggebliebenen Flüssigkeit hatte sich dann nach einiger Zeit noch eine neue braunrote Kristallmasse abgeschieden, die nach 12 Stunden von der Lauge getrennt wurde, hieraus gewann er dann auf Zusatz von Wasser noch einen braunen flockigen Niederschlag. Neben dem bei 130° schmelzenden Nitrosoprodukt fanden sich aber noch zwei Isomere, von denen das eine bei 102° schmolz, und das er als β-Verbindung bezeichnete, während das zweite Isomere sich als para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther

[1]) Monatshefte XIX. 536.

erwies. Die rote Kristallmasse extrahierte er wiederholt mit heißem Benzol, wodurch die α- und β-Verbindung gelöst, während die Paraverbindung durch dieses Lösungsmittel nicht angegriffen wurde. Nach Abkühlen der benzolischen Lösung schied sich dann nach Angabe von Kietaibl die Hauptmenge des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers aus, die nur durch geringe Mengen des β-Äthers verunreinigt war. Daher auch der Schmelzpunkt von 120°—130°. Nach Konzentrieren der Lauge etwa auf die Hälfte ihres Volumens bildete sich eine neue Kristallmasse, die vorwiegend die β-Verbindung enthielt und den Schmelzpunkt von 100°—110° hatte. Diese Kristallmasse behandelte Kietaibl nun noch öfters mit Benzol, um sie von der anhaftenden α-Verbindung zu befreien. Dieses so gereinigte Produkt kristallisierte er nun aus Äther um und erhielt hierbei so den β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther als gelbgefärbte feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt von 102°.

Nach der genauen Angabe von Kietaibl habe ich nun den von Kahlbaum gelieferten Resorcinmonoäthyläther in das Nitrosoprodukt verwandelt. Eine Äthoxylbestimmung dieses gelieferten Äthers ergab bei

0,3170 g angewandter Substanz
0,3115 g AgJ.

Für OC_2H_5
berechnet 36,6 %
gefunden 19 %.

Der Äther war mithin 58 %ig.

Von diesem Äther wurden 15 g in 28 g Alkohol gelöst, nach Zugabe von 25 g Eisessig unter steter Kühlung eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam zugegeben, hierbei war darauf zu

achten, daß die Temperatur nie über —1° stieg. Stickoxydgase konnten beim Eintragen nicht bemerkt werden. Bei Zugabe der ersten Tropfen von der Natriumnitritlösung färbte sich die Lösung des Resorcinmonoäthyläthers tief dunkelrot. Nach völliger Zugabe der Lösung schied sich eine gelbbraungefärbte Masse ab, die noch einige Zeit im Eis, dann bei Zimmertemperatur stehen blieb. Nun wurde abgesaugt und diese Kristallmasse so lange über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, bis der Geruch nach Eisessig vollständig verschwunden war. Die gut getrocknete und fein gepulverte Masse wurde nun viermal mit je 150 ccm Benzol einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und von der ungelösten Paraverbindung dann abfiltriert. Die beiden ersten Benzolauszüge, in denen weitaus der größte Teil des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers sich gelöst hatte, wurden vereinigt, und hiervon das überschüssige Benzol soweit wie möglich abdestilliert. Aus dem Rückstand schied sich dann gar bald eine einheitlich braunrot gefärbte Kristallmasse ab, die abgesaugt und getrocknet einen Schmelzpunkt von 143° hatte. Auch aus dem Filtrat schied sich nach längerem Stehen ein ebenso gefärbtes Produkt aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol auch einen konstanten Schmelzpunkt von 143° hatte. Meistens jedoch ließ ich die von Benzol größtenteils abdestillierte Lösung so lange stehen, bis der Rest des Benzols völlig verdunstet war. Hierbei hatte sich dann am oberen Teile des Gefäßes ein schön braunrotgefärbtes Produkt mit dem Schmelzpunkt von 143° und auf dem Boden ein etwas verunreinigter Körper abgeschieden, der jedoch durch Umkristallisieren aus Benzol leicht gereinigt werden

konnte. Die Benzolauszüge III und IV wurden ebenso wie die beiden ersten behandelt, nur konnte hier erst nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol ein Produkt mit dem Schmelzpunkt von 141°—143° erhalten werden. Das Produkt, das Kietaibl aus der Lauge erhielt, und das beim Umkristallisieren mit Äther sich in gelben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 102° abgeschieden hatte und von ihm als β-Verbindung bezeichnet worden war, konnte ich trotz genauestem Einhalten der Vorschrift nicht erhalten. Es schied sich wohl aus dem Filtrat der beiden ersten Benzolauszüge und aus der Benzolextraktion von III und IV ein Produkt aus, das einen niederen Schmelzpunkt wie der reine Äther hatte; jedoch konnten diese Produkte durch einiges Umkristallisieren aus Benzol immer so erhalten werden, daß sie schön braunrot gefärbt waren und einen Schmelzpunkt von 143° hatten. Der β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther löste sich nach Kietaibl in Alkohol, Benzol und Äther mit Leichtigkeit. Das braunrotgefärbte Produkt, das ich nun erhalten hatte, löste sich in Benzol und Alkohol erst vollständig in der Wärme, während in Äther ein großer Teil ungelöst zurückblieb. Die Lösung von Benzol war grün, die von Alkohol gelblich und die ätherische Lösung etwas braunrot gefärbt. Die Ausbeute betrug aus 15 g angewandtem Kahlbaumschen Äther 23 g Rohprodukt, die beiden ersten Benzolauszüge lieferten 7 g, deren Schmelzpunkt meistens 143° war, der dritte Auszug ergab noch 0,5 g und der vierte 0,1 g. Das Produkt der ersten beiden Benzolauszüge ließ sich aus Alkohol als goldgelbglänzende Blättchen umkristallisieren. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Verbindung war 146°.

Reduktion
des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} + 4H + HCl =$$

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \cdot HCl \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

Von dem aus Alkohol umkristallisierten Nitrosoresorcinmonoäthyläther wurden 3 g allmählich in eine Lösung von 11 g Zinnchlorür in 5 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich hierbei unter schwachem Erwärmen auf. Aus der Lösung schied sich bald ein graugrüner Niederschlag ab, der sich beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser wieder löste. Das Zinn wurde in der Wärme durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag öfters mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom möglichst weit eingedampft, darauf noch weiter im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation. Der Rückstand war blauviolett gefärbt und wurde mit konzentrierter Salzsäure herausgespült. Nach längerem Stehen über Kalk und Schwefelsäure wurde die salzsaure Base abgesaugt und aus einem Gemisch von 2 Teilen konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Wasser mit Zusatz von etwas Zinnchlorür, wobei sich die Lösung grün färbte, umkristallisiert. Hierbei ist zu beachten, daß nicht zu viel von dem Lösungsmittel angewandt wird. Das so gereinigte Produkt war nur noch schwach gefärbt. Das Chlorhydrat löste sich fast farblos leicht in Wasser und gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Die Ausbeute betrug von 3 g Nitroso-

resorcinmonoäthyläther 1,45 g salzsaures Salz und hieraus konnten noch 0,9 g von dem gereinigten Körper erhalten werden.

Acetylierung der salzsauren Base.

0,8 g Chlorhydrat wurden mit 8 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid ca. 1—1½ Stunden unter Rückflußkühler auf 140°—150° im Ölbad erhitzt und das Anhydrid im Vakuum dann abdestilliert. Der Rückstand wurde in wenig Wasser eingegossen und unter Reiben erstarrte das Öl nach und nach zu einer kristallinischen Masse, die sich nach dem Trocknen aus Ligroine auf Zusatz von etwas Benzol umkristallisieren ließ. Der Schmelzpunkt war 91,5°—93°.

Analyse.

0,1505 g angewandte Substanz ergaben bei 17° C. und 734 mm Druck 7,6 ccm Stickstoff.

Für $C_{12}H_{15}O_4N$

berechnet 5,9 % N
gefunden 5,7 % N.

Es wären demnach zwei Acetylgruppen eingetreten und dem Körper müßte die Formel

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \cdot HCl \\ OH \end{matrix} + O \begin{matrix} COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix} =$$

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} NHCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} + H_2O + HCl$$

zukommen.

Über die Einwirkung von Caroscher Säure auf die salzsaure Base.

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} + 2O =$$

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

Nach Angabe von Bamberger[1]) wurde die Carosche Säure folgendermaßen dargestellt: 1,6 g Kaliumpersulfat wurden in 1,8 g konzentrierte Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit einer Pottaschelösung 1 : 1 genau neutralisiert. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat zu einer Lösung von 0,4 g der salzsauren Base in der nötigen Menge Wasser hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich hierbei ein dunkelgefärbtes Produkt ab, das in Eisessig mit gleicher Farbe löslich war und durch Zinkstaub in dieser Lösung schnell entfärbt wurde. In fast allen anderen Lösungsmitteln war das Produkt unlöslich. Trotz vieler Versuche konnte ich hierbei nie ein Produkt erhalten, das die Liebermannsche Nitrosoreaktion gezeigt, oder sich in Lösungsmitteln mit grüner Farbe gelöst hätte. Auch als der Versuch in stark alkalischer Lösung vorgenommen wurde, konnte kein erfolgreiches Resultat erzielt werden. Ebenso erfolglos waren die Versuche, die mit einem anderen Chlorhydrat gemacht wurden. Zu einer Lösung von 0,4 g salzsaurem β-Amidoorcin gab ich in der Kälte Carosche Säure, die genau mit der oben angegebenen Pottaschelösung neutralisiert war. Es färbte sich hierbei die Lösung nur dunkelrot, gab ich aber noch Pottaschelösung dazu und machte damit stark alkalisch, so färbte sich die

[1]) Berichte XXXII. 3628.

Lösung noch dunkler, um dann nach einiger Zeit eine schöne violette Farbe anzunehmen. Aus dieser Lösung schied sich dann gar bald ein ebenso gefärbter Niederschlag aus, der abgesaugt sich aber als anorganisch erwies. Die violette Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und färbte sich hierbei rot, nach längerem Stehen fiel ein gleichgefärbter Niederschlag aus, der schwer absaugbar war und dabei eine grünlichschimmernde Farbe angenommen hatte. Das getrocknete Produkt nahm beim Zerreiben eine braunrote Farbe an. Bei 250° war der Körper noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute betrug von 4,4 g salzsauerem β-Amidoorcin 2,1 g des braunroten Körpers. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion trat auch hierbei nicht ein. In Schwefelsäure war das Produkt nur teilweise löslich, in Natronlauge vollständig mit violetter Farbe. In organischen Lösungsmitteln war der Körper, wie folgende Zusammenstellung zeigt, sehr schwer löslich.

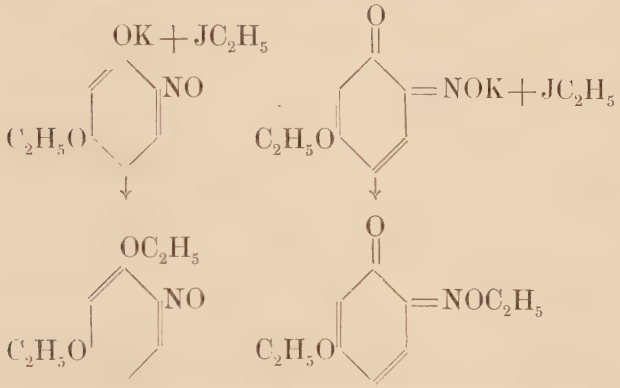
Lösungsmittel	In der Kälte	In der Wärme
Alkohol . .	teilweise mit roter Farbe löslich	desgleichen
Äther . . .	teilweise mit gelblichroter Farbe löslich	„
Benzol . . .	unlöslich	„
Ligroine . .	unlöslich	„
Gasoline . .	unlöslich	„
Eisessig . .	teilweise mit dunkelroter Farbe löslich	„
Aceton . . .	teilweise mit roter Farbe löslich	„
Toluol . . .	fast unlöslich	„
Chloroform . .	teilweise mit schwachroter Farbe löslich	„
Xylol . . .	fast unlöslich	„
Pyridin . .	fast völlig leicht mit roter Farbe löslich	mit dunkelroter Farbe völlig löslich

Den Körper umzukristallisieren gelang mir jedoch aus keiner Lösung. Aus der Pyridinlösung fiel auf Zusatz von etwas Benzol ein amorpher Niederschlag aus. Auch durch Schmelzen mit Naphtalin und Ausziehen mit Wasser konnte ich den Körper nicht umkristallisieren. Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da sie nicht in den Rahmen meiner Arbeit gehören.

Darstellung des Kaliumsalzes des Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

Das schon von Kietaibl dargestellte Kaliumsalz machte ich auf folgende Weise. 2 g feingepulvertes Kaliumhydroxyd wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung gut abgekühlt und hierzu 3,5 g von dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther in Alkoholsuspension gegeben. Bei weiterem guten Kühlen und ordentlichem Durcheinandermengen der beiden Lösungen schied sich das Kaliumsalz sehr bald ab. Es wurde aus siedendem Alkohol umkristallisiert und konnte hieraus in Form einer olivgrüngefärbten Kristallmasse erhalten werden. Beim Trocknen nahm das Salz eine teilweise oberflächliche rote Farbe an, die beim Zerreiben völlig verschwand, eine Farbenänderung konnte nach dem Trocknen von ca. 1 Stunde im Trockenschrank bei 100° nicht bemerkt werden. In Methylalkohol war das Kaliumsalz leicht löslich. Beim Lösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel der Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther wieder aus, der nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 147° hatte. Die Ausbeute betrug von 3 g Kaliumsalz 1,8 g reinen Äther.

Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz.



1 g Kaliumsalz des Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers wurde in 3 ccm Methylalkohol gelöst, mit 1 g Jodäthyl versetzt und ca. 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt, sodann die Lösung mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert und der rotgefärbte Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen, Filtrieren und Verdunstenlassen der ätherischen Lösung hatten sich rotgefärbte Blättchen abgeschieden. Der Körper ließ sich aus Ligroine auf Zusatz von wenig Benzol umkristallisieren, wobei hellorangerote Kristalle ausfielen. Der Schmelzpunkt des Diäthyläthers war 89,5°—91,5°.

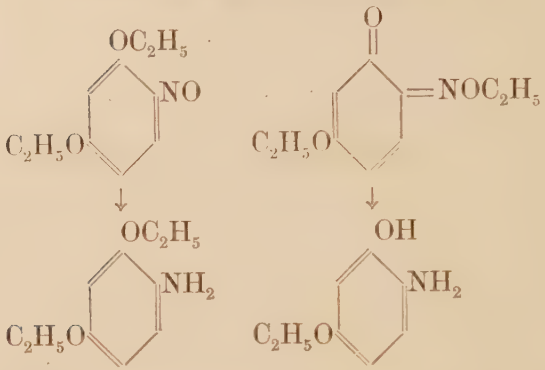
Analysen.

Eine Äthoxylbestimmung ergab bei
0,1465 g angewandter Substanz
0,3490 g AgJ.

0,1 g Substanz ergaben 0,2251 g Kohlensäure und 0,0592 g Wasser.

	Für $C_{10}H_{13}O_2N$		
	% C	% H	% OC_2H_5
berechnet	61,5	6,7	46,1
gefunden	61,9	6,64	45,7

Reduktion des Diäthyläthers.



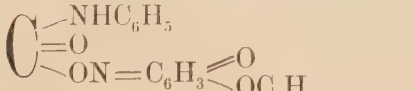
0,7 g feingepulverter Diäthyläther wurden allmählich in kleinen Portionen zu einer Lösung von 0,3 g Zinnchlorür in 7,5 g konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich hierbei sofort auf. Die Lösung wurde mit ca. 1 Liter Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff in der Wärme ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser öfters ausgewaschen. Das Filtrat wurde nach völligem Ausfällen des Zinns im Schwefelwasserstoffstrom möglichst weit eingedampft und dann im Vakuum weiter bis zur beginnenden Kristallisation. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure in ein Schälchen gespült und einige Zeit über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen, dann wurde abgesaugt und so lange mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen, bis diese klar ablief. Das Reduktionsprodukt war blauviolett gefärbt und löste sich in organischen Lösungsmitteln mit braungelber Farbe. Die fast farblose wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

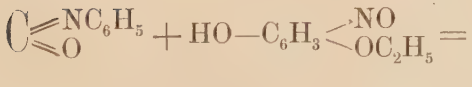
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Reduktionsprodukt des Diäthyläthers.

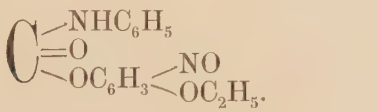
0,5 g des Reduktionsproduktes wurden mit 5 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid $1^1/_2$—2 Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 140°—150° erhitzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 150° steigt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser eingegossen, wobei sich dann unter Reiben ein bräunlichgefärbter Körper ausschied, der sich aus Ligroine, als ein nur noch schwachgefärbtes Acetylderivat, umkristallisieren ließ. Dieser Körper war in allen seinen Eigenschaften dem Acetylierungsprodukt der salzsauren Base des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers vollständig identisch.

Einwirkung von Phenylcyanat auf den α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

1. Benzollösung.
2. Aceton- und Alkohollösung.







Bei der Einwirkung von Phenylcyanat hätten sich diese beiden hier erwähnten Urethane bilden müssen. Es entstand aber nur das gleiche Urethan aus beiden Lösungen, wie in der Einleitung schon näher erklärt worden ist. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt.

0,4 gr des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers wurden in 40 ccm thiophenfreiem und gut getrockneten Benzol gelöst und auf eine Temperatur von + 16° gebracht. Ebenso wurden 0,4 g in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und auf die gleiche Temperatur gebracht. Zu diesen beiden Lösungen wurden nun gleichzeitig 0,3 g Phenylcyanat gegeben. Dabei konnte ich nun folgendes beobachten. Aus der Alkohollösung fiel fast momentan nach der Zugabe des Phenylcyanats ein schönglänzender orangerotgefärbter Niederschlag aus, der sich in Form kleiner Blättchen absetzte. Aus der Benzollösung schied sich erst nach und nach ein fein pulverförmiger, auch orangerot, aber nicht so glänzend, gefärbter Niederschlag ab. Der Schmelzpunkt des Urethans aus der Alkohollösung war 151° und der aus der Benzollösung 153°, zersetzte sich aber erst völlig bei 158°. Wurde der Vorgang bei einer Temperatur von 20° beobachtet, so fielen die beiden Urethane noch schneller aus. Der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten war derselbe. Als ich das Phenylcyanat in eine Acetonlösung des Nitrosokörpers gab, da schied sich nach 10 Sekunden das Urethan hieraus ab mit einem Schmelzpunkt von 158°, aus der Benzollösung kam das Produkt erst nach 18 Minuten zum Vorschein, hatte aber auch jetzt einen Schmelzpunkt von 158°. Diese Reaktion wurde wiederholt bei einer Temperatur von + 7° vorgenommen, das Resultat

war aber immer dasselbe. Mit den aus Alkohol und Benzol gewonnenen Urethanen wurden nun folgende Versuche vorgenommen. Das aus der Benzollösung erhaltene Produkt löste sich sehr leicht mit grüner Farbe in Benzol auf, die Lösung hatte einen kleinen Stich ins gelbe, ein orangerotgefärbtes Produkt mit dem Schmelzpunkt von 153° fiel nach einiger Zeit wieder aus der Lösung. Eine andere Probe des aus der Benzollösung gewonnenen Produktes löste sich auch in Alkohol leicht auf, doch schieden sich hierbei goldgelbglänzende Blättchen ab, die einen Schmelzpunkt von 143° hatten. In Phenylcyanat war der Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit gelber Farbe löslich, nach einiger Zeit schied sich dann das Urethan mit einem Schmelzpunkt von 151° ab. Um die Löslichkeit des Nitrosoproduktes in Alkohol und Benzol zu bestimmen wurde noch folgender Versuch vorgenommen.

0,1 g des Nitrosoäthers wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen und über Nacht stehen gelassen, dann durch ein konstant gemachtes Filter filtriert und noch mit 5 ccm absolutem Alkohol nachgewaschen, ebenso wurde auch 0,1 gr mit Benzol übergossen und auf dieselbe Art und Weise wie bei dem Alkohol weiter behandelt. Das Resultat war folgendes:

Wägegl. + Filter + Subst.	= 6,5010
Wägegl. + konst. Filter	= 6,4775
In Alkohol ungelöste Subst.	= 0,0235
Wägegl. + Filter + Subst.	= 16,0570
Wägegl. + konst. Filter	= 16,0275
In Benzol ungelöste Substanz	= 0,0295.

Analysen.

1. Alkohollösung.

a) 0,1505 g angewandte Substanz ergaben 0,0765 g Wasser und 0,3510 g Kohlensäure.

b) 0,1342 g angewandte Substanz ergaben 0,0617 g Wasser und 0,3079 g Kohlensäure.

Für $C_{15}H_{14}N_2O_4$

		% C	% H
berechnet		62,9	4,9
gefunden	a)	63,6	5,1
	b)	63,2	5,6.

2. Benzollösung.

0,1560 g angewandte Substanz ergaben 0,0790 g Wasser und 0,3630 g Kohlensäure.

Für $C_{15}H_{14}N_2O_4$

	% C	% H
berechnet	62,9	4,9
gefunden	63,3	5,6.

Das aus Benzol erhaltene Urethan wurde zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abgesaugt und mit dem gut getrockneten Körper eine neue Analyse gemacht, die folgendes Resultat ergab:

0,2420 g angewandte Substanz ergaben 0,5612 g Kohlensäure und 0,1150 g Wasser.

0,1760 g angewandte Substanz ergaben bei 17° C. und 738 mm Druck 15,1 ccm Stickstoff.

Für $C_{15}H_{14}N_2O_4$

	% C	% H	% N
berechnet	62,9	4,9	9,8
gefunden	63,2	5,2	9,7.

Um nun noch die Salze der beiden Modifikationen vergleichen zu können, stellte ich die Natriumsalze her, indem ich 0,5 g vom Nitrosoresorcinmonoäthyläther löste und zwar einesteils in der nötigen Menge Benzol, andernteils in Alkohol und zu diesen Lösungen nach und nach kleine, durch Ligroine gesäuberte Natriumstückchen gab. Unter kräftigem Schütteln löste sich das Natrium auf und es schied sich das braunrotgefärbte Salz ab, das nach gutem Trocknen eine olivgrüne Farbe angenommen hatte. Beide Natriumsalze waren völlig gleich in ihrer Farbe und Bildung.

Nitrosierung des Resorcinmonomethyläthers.

Bei der Darstellung des Nitrosoresorcinmonomethyläthers wurde eine dem Kietaiblschen β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther entsprechende Verbindung aufgefunden. Diese β-Verbindung des Methyläthers war von Rhodius[1]) auf folgende Art und Weise dargestellt worden: Zu einer Lösung von Resorcinmonomethyläther in Alkohol auf Zusatz von Eisessig ließ er langsam unter steter Kühlung Natriumnitrit zufließen. Hierbei hatte sich in kurzer Zeit nach Angabe von Rhodius ein braungelber Körper reichlich ausgeschieden. Diese braungelbe Masse wurde mit kaltem Benzol extrahiert, wobei ein geringer Teil in Lösung ging. Das in Benzol ungelöste Produkt hat für hier kein Interesse und wird deswegen nicht weiter beachtet. Von dem in kaltem überschüssigen Benzol gelösten Teil destillierte Rhodius die größere Menge der Flüssigkeit ab und

[1]) Berichte XXXV. 1475, 1478.

erhielt aus dem Rückstand nach einiger Zeit den α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther. Aus dem Filtrat schied sich dann bald ein weiteres Produkt ab mit einem Schmelzpunkt von 138°. Dieser Körper war also in seiner Darstellung der Kietaiblschen β-Verbindung ähnlich.

Ich habe nun diese Versuche nach Angabe von Rhodius[1]) mehrmals wiederholt. Angewandt wurde der Kahlbaumsche Resorcinmonomethyläther, von dem eine Methoxylbestimmung bei

0,4725 g angewandter Substanz
0,8150 g AgJ ergab.

Für OCH_3
berechnet 25 %
gefunden 22,8 %.

Der Äther war mithin 91,2 %ig.

Von diesem Resorcinmonomethyläther wurden 25 g in 50 g absolutem Alkohol nach Zusatz von 40 g Eisessig gelöst und hierzu unter steter Kühlung eine Lösung von 21 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser gegeben. Eine merkliche Gasentwicklung trat nicht ein. Die zuerst gelbgefärbte Lösung wurde auf Zusatz des Natriumnitrits mehr und mehr dunkel und zuletzt braunrot. Es schied sich bald ein gelbbrauner Körper so reichlich ab, daß die Flüssigkeit zum Gestehen kam. Das so erhaltene Produkt wurde stark abgesaugt und solange über Kalk und Schwefelsäure im Exikator getrocknet, bis kein Geruch nach Eisessig mehr wahrzunehmen war, dann es wurde fein gepulvert und so oft mit kaltem Benzol ausgeschüttelt, als noch etwas in Lösung ging. Die benzolische Lösung

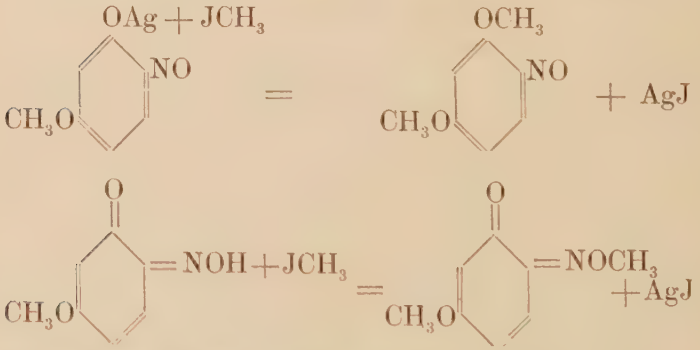
[1]) Berichte XXXV. 1478.

wurde von dem ungelösten Teil abfiltriert, das Benzol soweit wie möglich abdestilliert und den Rest der Flüssigkeit ließ ich in einem Schälchen verdunsten. Hierbei schied sich dann ein einheitlich gelbbraungefärbtes Produkt aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 154° hatte. Auch als ich das Benzol nicht verdunsten ließ, sondern den ausgeschiedenen α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther absaugte, erhielt ich nach längerem Stehen aus dem Filtrat ein ebenso gelbbraungefärbtes Produkt, das nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol oder auch Alkohol denselben Schmelzpunkt wie das erste Produkt hatte. Also ein Produkt, das bei 138° schmolz, konnte ich hierbei niemals erhalten. Auch als ich den Körper, der von Rhodius als β-Äther bezeichnet und von ihm zurückgelassen war, nochmals näher untersuchte, fand ich, daß die als bräunlich beschriebenen Kristallaggregate zum Teil eine gelbe Farbe angenommen und denselben Schmelzpunkt wie der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther hatten. Bei 138° machte sich wohl ein dem Schmelzen ähnliches Sintern bemerkbar, aber der Äther änderte seine Farbe und schmolz erst bei 154°. Das von Rhodius als β-Äther bezeichnete Produkt ist also kein Isomeres, sondern nur unreiner isomerisierter α-Äther. Der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther kristallisiert aus Benzol mit grünen, aus Alkohol mit gelben Kristallen aus. In beiden Lösungsmittel ist er in der Wärme vollständig löslich, in Äther mit braunroter Farbe nur teilweise.

Das Kaliumsalz war schon von Rhodius untersucht und wurde auch nach dessen Angabe hergestellt. Da das Kaliumsalz des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers

sich leicht mit Jodäthyl umsetzte, so lag die Vermutung nahe, daß auch das Kaliumsalz des Methyläthers sich mit Jodmethyl leicht verbinden würde, jedoch war das Produkt, welches ich hierbei erhielt, eine dunkle, harzige und schmierige Masse, mit der auch wegen der geringen Ausbeute nur wenig anzufangen war. Versuche, das Kaliumsalz in das Silbersalz überzuführen und dieses mit Jodmethyl in Verbindung zu bringen, gelangen. Zu diesem Zweck wurden 1,7 g Kaliumsalz und 1,7 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, die beiden Flüssigkeiten gut durcheinander geschüttelt, wobei sich dann das Silbersalz als braungefärbte Kristallaggregate ausschied. Das Salz wurde stark abgesaugt, ausgewaschen und im Exikator, geschützt vor direktem Sonnenlicht, gut getrocknet.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.



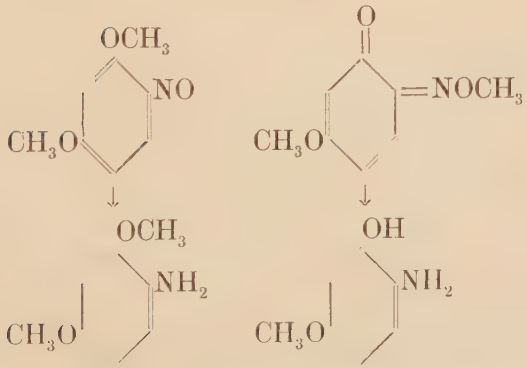
Das Silbersalz wurde in der dreifachen Menge Äther gelöst und mit ebensoviel Jodmethyl als angewandtes Silbersalz versetzt. Bei der Zugabe von Jodmethyl zu der Silbersalzlösung tritt eine heftige Reaktion ein, wobei sich die Lösung stark erwärmt.

Diese Lösung wurde nun ca. eine Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und die ätherische Lösung im Scheidetrichter von dem ausgeschiedenen Jodsilber abgehoben. Das Jodsilber wurde noch öfters mit Äther ausgezogen, um den noch an ihm haftenden Dimethyläther in Lösung zu bringen. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein dunkelrot gefärbtes Produkt zurück, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroine mit Zusatz von etwas Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 115° hatte. Der Dimethyläther ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol.

0,1135 g angewandte Substanz ergaben bei 21° C. und 735 mm Druck, 8,7 ccm Stickstoff.

Für den Dimethyläther
berechnet 8,4% N
gefunden 8,46% N.

Reduktion des Dimethyläthers.



5 g Zinnchlorür wurden in 12 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und dann in die Lösung nach und nach in kleinen Portionen 1,7 g feingepulverter

Dimethyläther eingetragen. Die Lösung färbte sich unter schwachem Erwärmen dunkel. Nach völligem Eintragen des Dimethyläthers, der sich sofort auflöste, wurde die Lösung mit ca. 1 Liter Wasser verdünnt und unter Erwärmen solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn ausgefallen und eine abfiltrierte Probe beim Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung mehr zeigte. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlag abfiltriert, letzterer gut mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, um eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, möglichst weit eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Fraktionierkölbchen im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach Versetzen mit etwas konzentrierter Salzsäure wurde abgesaugt und der Rückstand solange ausgewaschen, bis die Salzsäure farblos ablief. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Reduktionsprodukt des Dimethyläthers.

0,7 g des Reduktionsproduktes wurden mit 7 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in einem passenden, mit Steigerohr versehenen, Fraktionierkolben übergossen und ein bis anderthalb Stunden im Ölbad auf 140° 150° erhitzt. Hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende rote Flüssigkeit unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei sich sehr bald ein Körper in hellrosagefärbten Kristallen abschied, der sich nach Absaugen und Trocknen aus Ligroine in schönen farb-

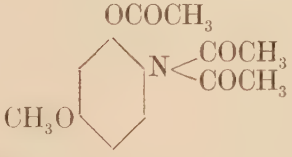
losen Kristallen umkristallisieren ließ. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war bei 92°.

Analyse.

0,1600 g angewandte Substanz ergaben 0,3440 g Kohlensäure und 0,0850 g Wasser.

	Für $C_{13}H_{15}O_5N$	
	% C	% N
berechnet	58,8	5,7
gefunden	58,6	5,9.

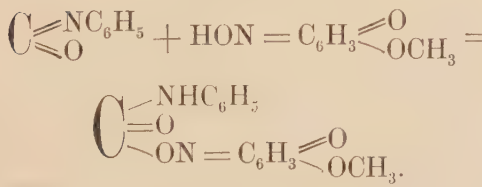
Dies Acetylderivat war in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem von Rhodius[1]) beschriebenen. Es waren demnach sowohl die zwei H-Atome der Amido-Gruppe als auch das H-Atom der OH-Gruppe durch den Acetylrest ersetzt worden, es hatte sich also auch hier ein Triacetylderivat gebildet, dem wohl die Formel



zukommen muß.

Einwirkung von Phenylcyanat auf den Nitrosoresorcinmonomethyläther.

1. Benzollösung
2. Alkohollösung.



[1]) Berichte XXXV. 1480.

$$C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown O\end{matrix} + HO \quad C_6H_3\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} =$$

$$C\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_6H_5\\ =O\\ \diagdown OC_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown OCH_3.\end{matrix}$$

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, daß an Stelle dieser zwei Urethane bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf die Alkohollösung und Benzollösung sich ein und dasselbe Produkt bildete.

0,4 g Nitrosoresorcinmonomethyläther wurden in 40 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst, ebenso auch 0,4 g Nitrosoprodukt in 40 ccm absolutem Alkohol. Beide Lösungen wurden auf eine Temperatur von $+10^0$ gebracht und gleichzeitig zu diesen 0,3 g Phenylcyanat gegeben. Dabei konnte ich nun folgendes beobachten. Gleich nach der Zugabe des Phenylcyanats schied sich aus der Alkohollösung, innerhalb 20 Sekunden, ein orangerotgefärbter Niederschlag in Form kleiner Blättchen ab, aus der Benzollösung kurze Zeit danach (3 Minuten) ein ebenso gefärbter, fein pulverförmiger Niederschlag. Das Produkt aus der Alkohollösung hatte einen Schmelzpunkt von 162^0, das aus der Benzollösung 169^0. Als ich das Phenylcyanat bei einer Temperatur von 20^0 zugab, schied sich aus der Alkohollösung der Körper innerhalb 20 Sekunden und aus der Benzollösung in 20 Sekunden ab, hierbei ging die grüne Farbe der Lösung plötzlich in eine braunrote über. Nun wurden 0,4 g des Nitrosokörpers in Aceton und 0,4 g in Benzol gelöst, die Lösungen auf eine Temperatur von $+7^0$ gebracht und hierzu nun je 0,3 g Phenylcyanat gegeben. Nach 30 Sekunden schied sich aus der Acetonlösung das Urethan und nach 12 Mi-

nuten erst aus der Benzollösung ab. Der Schmelzpunkt von jedem dieser beiden Produkte war 169°.

Analysen.

1. Benzollösung.

0,1470 g angewandte Substanz gaben 0,0570 g Wasser und 0,3345 g Kohlensäure.

Für $C_{14}H_{12}O_4N_2$		
	% C	% H
berechnet	61,8	4,4
gefunden	62,0	4,3.

2. Alkohollösung.

0,0882 g angewandte Substanz gaben 0,0373 g Wasser und 0,1990 g Kohlensäure.

Für $C_{14}H_{12}O_4N_2$		
	% C	% H
berechnet	61,8	4,4
gefunden	61,3	4,72.

Das aus Benzollösung erhaltene Urethan löste sich ziemlich schwer in Benzol mit grüner Farbe und schied nach längerem Stehen ein orangerotgefärbtes Produkt ab. In Alkohol war das Urethan aus der Benzollösung leicht mit braungelber Farbe löslich und hieraus schied sich bald ein ebenso gefärbtes Produkt aus. Dasselbe Resultat erhielt ich auch mit dem Urethan, das aus der Alkohollösung erhalten wurde. Also sind auch hier die beiden Urethane in allem identisch.

Darstellung des flüchtigen Nitroresorcinmonomethyläthers.

6,2 g des Kahlbaumschen Resorcinmonomethyläthers wurden in 180 ccm gewöhnlichem Äther gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 3,3 g rauchende 98 % Salpetersäure tropfenweise eingetragen, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt, es ist dabei zu beachten, daß die Temperatur nie über 0° hinaufging. Nachdem nun alles eingetragen war, wurde das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen gelassen, bis es Zimmertemperatur angenommen hatte, sodann erhitzte ich auf dem Wasserbad noch 40 Minuten unter Rückfluß und destillierte nach Zugabe von 200 ccm Wasser den Äther größtenteils ab. Durch die zurückbleibende Flüssigkeit wurde solange Wasserdampf eingeleitet, als noch etwas mit überging. Der Nitrokörper war in schön gelbgefärbten Blättchen übergegangen, und ließ sich als ebenso gefärbte Nädelchen aus Gasoline leicht umkristallisieren.

Trotz wiederholter Versuche war die erzielte Ausbeute immer eine sehr geringe, so konnten aus den 6,2 g angewandtem Resorcinmonomethyläther knapp 1 g reiner Nitrokörper gewonnen werden. Der Schmelzpunkt des Nitroresorcinmonomethyläthers war 98°.

Lösungsmittel	In der Kälte	In der Wärme
Benzol . . .	löslich mit schwachgelber Farbe	desgleichen
Gasoline . .	teilweise löslich	völlig löslich mit gelber Farbe
Alkohol . . .	unlöslich	völlig löslich mit gelblichgrüner Farbe
Äther . . .	fast farblos löslich	desgleichen
Wasser . . .	unlöslich	völlig mit gelber Farbe

Analyse.

0,1270 g angewandte Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° C. und 714 mm Druck 9,8 ccm Stickstoff.

Für $C_7H_7O_4N$
berechnet 8,3 % N
gefunden 8,41 % N.

Darstellung des nicht flüchtigen Nitroresorcinmonomethyläthers.

Aus der dunkelrotgefärbten Flüssigkeit, die nach Übertreiben des gelben Nitrokörpers zurückgeblieben war, schied sich nach längerem Stehen ein schwarzgefärbtes Öl und ein dunkler harziger Rückstand ab. Die ganze Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad stark eingedampft, wobei nach dem Erkalten schmutzig braungefärbte Nädelchen auskristallisierten, die abgesaugt sich dann aus Wasser leicht umkristallisieren ließen. Da das Produkt so aber zu unrein war, wurde die wässerige Lösung mehreremal mit Tierkohle ausgekocht. Nach Abfiltrieren der Tierkohle schied sich aus dem Filtrat eine bräunlichgefärbte Kristallmasse ab, deren Schmelzpunkt 122° war. Nach noch sechsmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhielt ich erst einen Körper von konstantem Schmelzpunkt, der bei 147° lag. Das Produkt hatte nach völligem Trocknen über Schwefelsäure eine weiße Farbe angenommen.

Analysen.

0,1280 g angewandte Substanz ergaben bei 18° C. und 732 mm Druck 9,9 ccm Stickstoff.

0,1455 angewandte Substanz ergaben 0,2660 g Kohlensäure und 0,0570 g Wasser.

Für $C_7H_7O_4N$
(nichtflüchtiger Nitrokörper)

	% C	% H	% N
berechnet	49,7	4,1	8,3
gefunden	49,8	4,3	8,4.

In Alkohol und Äther war der nichtflüchtige Nitrokörper schon in der Kälte fast völlig farblos löslich. Teilweise nur in Benzol, Ligroine, Gasoline und kaltem Wasser, in warmem Wasser dagegen war er leicht löslich.

Aus dem rötlich gefärbten Filtrat des nichtflüchtigen Nitrokörpers hatte sich nach längerem Stehen ein grauweißgefärbtes Produkt abgeschieden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 108° hatte. Dieser Körper war in Alkohol und Benzol mit schwachgelber Farbe in der Wärme, in Äther schon in der Kälte leicht, in Ligroine und Gasoline in der Wärme nur teilweise löslich. Aus Mangel an Substanz konnte ich den Körper nicht weiter untersuchen.

Das Natriumsalz des nichtflüchtigen Nitroresorcinmonomethyläthers konnte ich aus dem Öl und harzigen Rückstand, der nach Übertreiben des flüchtigen Nitrokörpers übrig geblieben war, gewinnen, indem mit verdünnter Nitronlauge ausgekocht wurde und die wässerige Lösung erst flüchtig, dann nach Kochen mit Tierkohle nochmals klar filtriert wurde. Die dunkelgefärbte alkalische Lösung wurde ziemlich stark eingedampft und dann mit Natronlauge 1 : 1 versetzt. Nach einiger Zeit schied sich dann das grünlichgefärbte Natriumsalz ab.

Versuch das Hydroxylaminderivat des flüchtigen Nitroresorcinmonomethyläthers zu erhalten.

$$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} \text{ reduziert}$$

$$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NHOH \end{matrix}$$

0,15 g Nitroresorcinmonomethyläther wurden in der gerade nötigen Menge verdünnten Alkohol 1 : 1 gelöst, 0,02 Chlorammonium hinzugegeben und die Lösung mit 0,4 g Zinkstaub versetzt. Die Lösung nahm nach ganz kurzer Zeit eine moosgrüne Farbe an, sie wurde so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt, bis sie vollständig entfärbt war, was nach ungefähr einstündigem Erwärmen eintrat. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde nun, um eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft möglichst zu vermeiden, von dem Zinkstaub in ein Kölbchen abfiltriert, das vorher mit Wasserstoff gefüllt worden war und einige Zeit in einer Kältemischung gestanden hatte. In das Filtrat wurde noch einige Zeit unter fortwährendem guten Kühlen getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Aber trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln fing die vorher farblose Lösung schon kurz nach wenigen Minuten an sich schwach braunrot zu färben, gar bald fiel ein Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop betrachtet sich als einheitliche farblose Nädelchen erwies.

$$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} + 2Zn + H_2O =$$

$$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NHOH \end{matrix} + 2ZnO$$

Der Niederschlag wurde schnell abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet, hierbei

hatte das Produkt eine silberglänzende Farbe angenommen, aber schon bei dem Trocknen auf Ton fing der Körper an, sich durch den Sauerstoff der Luft zu einem karminroten Körper zu oxydieren. Bei den meisten Versuchen bildete sich dieser Körper jedoch schon in dem Filtrat und fiel erst nach Stehenlassen von mehreren Tagen vollständig aus. Dieses Oxydationsprodukt war schwer absaugbar und ließ sich aus Eisessig umkristallisieren. Der Schmelzpunkt war bei 260° noch nicht eingetreten. In Säuren war das Produkt mit violetter Farbe löslich.

Analyse.

0,1120 g Substanz ergaben bei 21° C. und 726 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

Für $C_{14}H_{14}N_2O_5$
berechnet 9,7% N
gefunden 10,4% N.

Die Oxydation des Nitroresorcinmonomethyläthers geht schneller, wenn man nach Abfiltrieren des Zinkstaubs in die ganz schwach braunrotgefärbte Lösung mehrere Tage lang Luft einleitet. Hierbei scheidet sich dann das Oxydationsprodukt viel reichlicher und schön karminrotgefärbt ab.

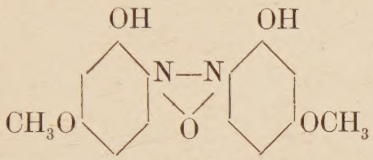
Das so erhaltene Produkt wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

Analyse.

0,1185 g angewandte Substanz ergaben bei 21° C. und 730 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

Für $C_{14}H_{14}N_2O_5$
berechnet 9,7% N
gefunden 10,1% N.

Es hatte sich also hierbei vielleicht ein Azoxykörper von folgender Konstitution gebildet.



Die vorliegende Arbeit wurde im kgl. Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Henrich hierfür meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Heinrich Eisenach, evang. Konfession, wurde am 21. März 1878 als Sohn des jetzigen Sanitätsrats Dr. med. H. Eisenach und dessen Frau Anna, geb. Zeuner zu Hanau, Königreich Preußen, geboren. Von 1884 bis 1887 besuchte er die drei Vorschulklassen der Oberrealschule zu Hanau, um dann in das königl. Gymnasium zu Hanau einzutreten, wo er bis 1891 blieb. Von 1891—1894 besuchte er eine Privatlehranstalt in Melsungen, Regierungsbezirk Cassel, um dann 1894 die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst zu erwerben und zwar an dem „König Wilhelm-Gymnasium“ zu Höxter in Westfalen. An dieser Anstalt blieb er bis 1897 und trat dann am 7. Januar 1897 wieder in die Prima des königl. Gymnasiums zu Hanau ein. Seit Ostern 1899 widmete er sich dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie, besuchte die Universitäten Marburg und Berlin und von Ostern 1902 an Erlangen, wo er am 23. Januar 1903 das Verbandsexamen ablegte. Von dieser Zeit an ist er mit beiliegender Arbeit beschäftigt.